

特開平10-247624

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01L 21/203

H01L 21/203

M

C30B 23/08

C30B 23/08

M

29/04

29/04

R

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-50106

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 3 月 5 日

(71) 出願人

000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者

山本 哲也

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者

吉田 博

兵庫県川西市大和東 2 丁目 82 番 4 号

(72) 発明者

西松 毅

大阪府吹田市山田東 4-12-22

(74) 代理人

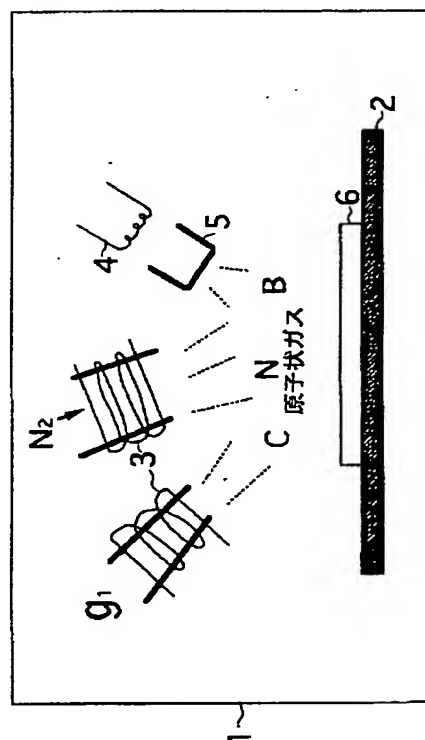
弁理士 森 哲也 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 n 型単結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、人工ダイヤモンドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗の n 型単結晶ダイヤモンドを得る。

【解決手段】 真空チャンバ 1 内に基板 2 を設置し、この基板 2 に C の原子状ガスを供給するとともに、この基板 2 に向けて、p 型ドーパントである B と n 型ドーパントである N を同時に流しながら、300℃～650℃で n 型単結晶ダイヤモンド薄膜 6 を結晶成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型ドーパントとp型ドーパントを含有しているn型単結晶ダイヤモンド。

【請求項2】 カーボンに水素を添加、または水素化炭素ガスを分解し半導体基板上で急冷成長、または水素原子によるグラファイトのスバツタリングにより、単結晶ダイヤモンド薄膜を成長させる際に、n型ドーパントとp型ドーパントを同時にドーピングすることにより作製された $1 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ 以上のドナー濃度を持つn型低抵抗単結晶ダイヤモンド薄膜。

【請求項3】 ダイヤモンドの単結晶を形成する際に、n型ドーパントおよびp型ドーパントを、n型ドーパント濃度がp型ドーパント濃度より大きくなるようにドーピングすることを特徴とする請求項1記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項4】 アモルファスカーボン、アモルファスシリコンカーバイド、シリコン、シリコンカーバイド、II族元素とV族元素との化合物、またはII族元素とVI族元素との化合物からなる半導体基板を用い、当該半導体基板上にn型単結晶ダイヤモンド薄膜を形成することを特徴とする請求項3記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項5】 n型ドーパントとして、N、P、またはAsをラジオ波、レーザー、X線、電子線などを用いて電子励起することにより原子状にしたものを用い、p型ドーパントとして、B、Al、Ga、またはInをラジオ波、レーザー、X線、電子線などを用いて電子励起することにより原子状にしたものを用いることを特徴とする請求項4記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項6】 請求項4または5に記載の方法で半導体基板上にn型単結晶ダイヤモンド薄膜を形成した後、冷却し、さらに高温で電場をかけながら熱処理することを特徴とする請求項4または5に記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項7】 ニッケル触媒を用い高圧下でダイヤモンドの単結晶を形成する人工ダイヤモンドの製造方法において、p型ドーパントとn型ドーパントを、p型ドーパント：n型ドーパント＝1：2で添加して単結晶の形成を行うことを特徴とする人工ダイヤモンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、n型単結晶ダイヤモンドおよびその製造方法に関し、特に、ドナー濃度が $1 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ 以上である低抵抗n型単結晶ダイヤモンド、および透明な人工ダイヤモンドが得られる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、p型単結晶ダイヤモンドは、p型ドーパントであるB（ホウ素）のドーピングにより、低抵抗のものを容易に作製することができるが、n

型単結晶ダイヤモンドの場合には、n型ドーパントであるN（窒素）やP（燐）を用いたドーピングによると、高抵抗のものはできるが低抵抗のものは作製することができなかった。

【0003】また、宝石用の人工ダイヤモンドは、ニッケル触媒を用いて高圧下で行われるが、空気中からの窒素混入により、バンドギャップ内1.7 eVの位置に深い不純物準位が形成されるため、緑がかった色に着色されていた。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、低抵抗のn型単結晶ダイヤモンド、および宝石用として好適な透明度の高い人工ダイヤモンドを得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1に係る発明は、n型ドーパントとp型ドーパントを含有しているn型単結晶ダイヤモンドを提供する。

20

【0006】請求項2に係る発明は、カーボンに水素を添加、または水素化炭素ガスを分解し半導体基板上で急冷成長、または水素原子によるグラファイトのスバツタリングにより、単結晶ダイヤモンド薄膜を成長させる際に、n型ドーパントとp型ドーパントを同時にドーピングすることにより作製された $1 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ 以上のドナー濃度を持つn型低抵抗単結晶ダイヤモンド薄膜を提供する。

【0007】請求項3に係る発明は、請求項1記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法であって、ダイヤモンドの単結晶を形成する際に、n型ドーパントおよびp型ドーパントを、n型ドーパント濃度がp型ドーパント濃度より大きくなるようにドーピングすることを特徴とする方法を提供する。

【0008】この方法によれば、n型ドーパントとp型ドーパントの間で静電エネルギーや格子エネルギーが低下するため、n型ドーパントを高濃度で安定的にドーピングすることができる。例えば、ドナー濃度が $1 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ 以上であるn型単結晶ダイヤモンドが得られる。

40

【0009】また、ダイヤモンド結晶中にn型ドーパントとp型ドーパントの対が形成するため、n型キャリアのドーパントによる電子散乱を低下させることができる。これにより、移動度を大きく増大させることができるため、低抵抗のn型単結晶ダイヤモンドが得られる。

【0010】また、得られるn型単結晶ダイヤモンドに負の電子親和力系が実現される。請求項4に係る発明は、請求項3記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法において、アモルファスカーボン、アモルファスシリコンカーバイド、シリコン、シリコンカーバイド、III族

50

元素とV族元素との化合物、またはII族元素とVI族元素との化合物からなる半導体基板を用い、当該半導体基板上にn型単結晶ダイヤモンド薄膜を形成することを特徴とする方法を提供する。

【0011】 n型単結晶ダイヤモンド薄膜を形成する方法としては、p型ドーパントとn型ドーパントを同時に供給しながら、カーボンに水素を添加するか炭化水素ガスを分解して半導体基板上にC（炭素）ガスを供給する方法、またはp型ドーパントとn型ドーパントを同時に供給しながら、水素原子を用いてグラファイトをスパッタリングする方法等が挙げられる。

【0012】 また、III族元素とV族元素との化合物（III-V族化合物半導体）としてはGaAs等が、II族元素とVI族元素との化合物（II-VI族化合物半導体）としてはZnSe等が挙げられる。

【0013】 請求項5に係る発明は、請求項4記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法において、n型ドーパントとして、N、P、またはAsをラジオ波、レーザー、X線、電子線などを用いて電子励起することにより原子状にしたものを用い、p型ドーパントとして、B、Al、Ga、またはInをラジオ波、レーザー、X線、電子線などを用いて電子励起することにより原子状にしたものを用いることを特徴とする方法を提供する。

【0014】 請求項6に係る発明は、請求項4または5に記載のn型単結晶ダイヤモンドの製造方法において、請求項4または5に記載の方法で半導体基板上にn型単結晶ダイヤモンド薄膜を形成した後、冷却し、さらに高温で電場をかけながら熱処理することを特徴とする方法を提供する。

【0015】 これにより、水素によるドナーを結晶外に取り去る（水素の不働態化）ことができる。請求項7に係る発明は、ニッケル触媒を用い高圧下でダイヤモンドの単結晶を形成する人工ダイヤモンドの製造方法において、p型ドーパントとn型ドーパントを、p型ドーパント：n型ドーパント＝1：2で添加して単結晶の形成を行うことを特徴とする人工ダイヤモンドの製造方法を提供する。

【0016】 p型ドーパントとしては例えばB（ホウ素）が、n型ドーパントとしては例えばN（窒素）が用いられ、B：N＝1：2で添加することにより、ダイヤモンドの単結晶内に「N-B-N」が形成される。これにより、大きな陰性度で深い準位を形成していた窒素が浅い準位に移動するため、透明度の高い人工ダイヤモンドが得られる。

【0017】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の一実施形態として、MBE（Molecular Beam Epitaxy）法により、基板上にn型単結晶ダイヤモンド薄膜を形成する方法について説明する。

【0018】 すなわち、図1に示すように、真空度 10^{-10} torrに維持された真空チャンバ1内に基板2を設置し、この基板2にCの原子状ガスを供給するとともに、この基板2に向けて、p型ドーパントであるBを流量 10^{-9} torrで、n型ドーパントであるNを流量 5×10^{-9} torrで同時に流しながら、 $300^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ でn型単結晶ダイヤモンド薄膜6を結晶成長させる。

【0019】 ここで、Cとしては、プロパン、メタン、エタン、ブタン等の炭化水素ガス g_1 に、マイクロ波領域の電磁波を照射することで原子状にしたものを用いる。また、n型ドーパントであるNおよびp型ドーパントであるBとしては、分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することで原子状にしたものや、単体セルを高温で原子状にしたものを用いる。図1の符号3はそのためのRF（高周波）コイルを、符号4はヒータを、符号5は単体セル（ホウ素源）を示す。

【0020】 各結晶成長温度で得られたn型単結晶ダイヤモンドのドナー濃度を測定し、その結果を、p型ドーパントであるBのドーピングを同時には行わず、n型ドーパントであるNのみを単独ドーピングした場合との比較で表1に示す。

【0021】

【表1】

基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ドナー濃度 (個/ cm^3)	
	N, B の同時ドーピング	N の単独ドーピング
350	1×10^{18}	1×10^{15}
400	2×10^{19}	1.8×10^{15}
450	2×10^{20}	3×10^{15}
600	2×10^{21}	1×10^{16}

【0022】 表1から分かるように、結晶成長温度が高

比較すると、各結晶成長温度においてNおよびBの同時ドーピングの方がドナー濃度が高くなっている。また、

NおよびBの同時ドーピングでは、350℃の低い結晶成長温度で 1×10^{18} (cm⁻³)と高いドナー濃度のn型単結晶ダイヤモンド薄膜が得られる。すなわち、低抵抗のn型単結晶ダイヤモンドが得られる。

【0023】図2(a)に、ダイヤモンド結晶中のアクセプターとドナーの構造配置を示すが、この図から分かるように、ダイヤモンド結晶中に、NとともにBが入ることによりNの結晶学的な構造配置が安定化し、より高濃度までNをドーピングできることが確認された。なお、n型ドーパントとしてNの代わりにPを用いる場合

【0024】第1原理バンド構造計算法によって電荷分布をシミュレーションするとBとNの同時ドーピングにより、図2(b)に示すように、N-B-Nは浅いドナー準位となって、ダイヤモンド結晶中に価電子の波動関数が広がり、その価電子の有効質量の減少により、低抵抗のn型単結晶ダイヤモンドが作製されていることが明白となった。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1のn型単結晶ダイヤモンドおよび請求項2のn型低抵抗単結晶ダイヤモンド薄膜によれば、既に実現されている低抵抗のp型ダイヤモンドと組み合わせることにより、高温で作動し高速動作が可能で高出力の半導体デバイス、高密度記録や大量情報の伝達用として好適な紫外線領域の半導体レーザーダイオード等を作製することができる。

【0026】また、低抵抗のn型透明単結晶保護膜とし

て非常に硬度の高いものを得ることができる。さらに、負の電子親和力系を実現できるため、このn型単結晶ダイヤモンドに円偏光したレーザーを照射することにより、高温、高速動作、高出力、および高効率のスピニング電子線源を作製することができる。

【0027】請求項3～6の方法によれば、請求項1のn型単結晶ダイヤモンドを容易に得ることができる。また、請求項7の人工ダイヤモンドの製造方法によれば、透明度の高い人工ダイヤモンドを容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

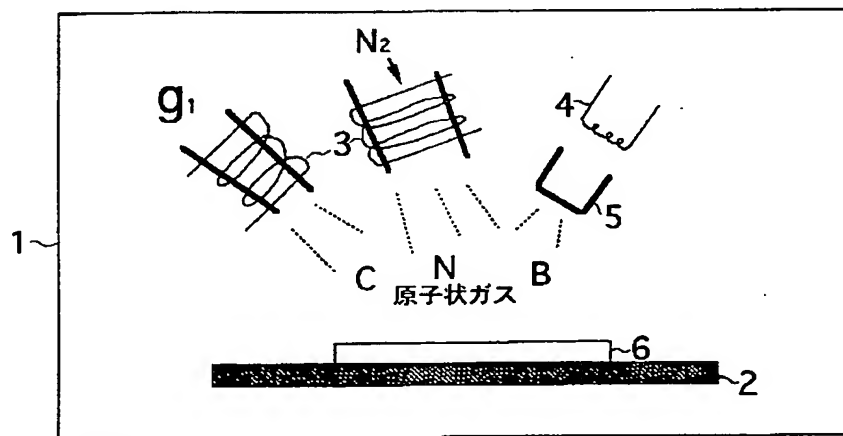
【図1】本発明の実施形態において、MBE法により、基板上にn型単結晶ダイヤモンド薄膜を形成させる場合の真空チャンバ内を示す概略構成図である。

【図2】ダイヤモンド結晶中のp型ドーパントとn型ドーパントの配置を示す模式図であり、(a)は、アクセプター(p型ドーパント)とドナー(n型ドーパント)の構造配置を、(b)は、第1原理バンド構造計算法によってシミュレーションされた電荷分布を、それぞれ示す。

【符号の説明】

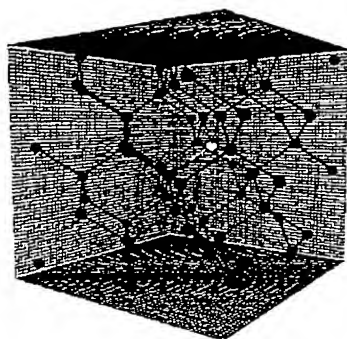
- 1 真空チャンバ
- 2 基板
- 3 RFコイル
- 4 ヒータ
- 5 単体セル(ホウ源)
- 6 n型単結晶ダイヤモンド薄膜

【図1】

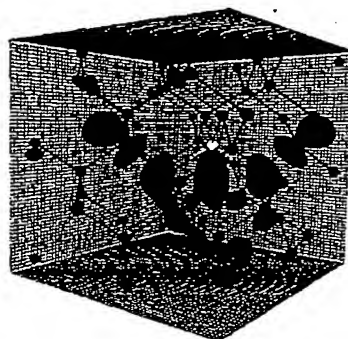


【図2】

(a)



(b)





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10247624 A**(43) Date of publication of application: **14.09.98**

(51) Int. Cl.

H01L 21/203
C30B 23/08
C30B 29/04

(21) Application number: **09050106**(22) Date of filing: **05.03.97**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **YAMAMOTO TETSUYA**
YOSHIDA HIROSHI
NISHIMATSU TAKESHI

(54) **N-TYPE SINGLE CRYSTAL DIAMOND,
 MANUFACTURE THEREOF AND
 MANUFACTURE OF ARTIFICIAL DIAMOND**

the electromagnetic waves of the microwave region on a molecular gas and one formed into an atomic shape an element cell at a high temperature are used.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To make low the resistance of an N-type single crystal diamond, to increase the transparency of the diamond and to suit the diamond as one for jewel use by a method wherein an N-type dopant and a P-type dopant are made to be contained in the diamond.

SOLUTION: A substrate 2 is installed in a vacuum chamber 1 being maintained at the degree of vacuum of 10^{-10} Torr. An atomic gas of C is fed to this substrate 2 and at the same time, while B, which is a P-type dopant, and N, which is an N-type dopant, are simultaneously made to flow toward this substrate 2 at a vacuum of 10^{-9} Torr and a vacuum of 5×10^{-9} Torr, an N-type single crystal diamond thin film 6 is crystal-grown on the substrate 2 at 300 to 650°C. Here, as the C, one formed in an atomic shape by irradiating electromagnetic waves of a microwave region on a hydrocarbon gas g_1 , such as a propane, a methane, an ethane and a butane, is used. Moreover, as the N, which is the N-type dopant, and the B, which is the P-type dopant, one formed into an atomic shape by irradiating

